

327664



327664

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCIÓN

Solicitante: HOOKER CHEMICAL CORPORATION

Residencia: Niagara Falls, New York, EE.UU.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION
DE UN FOSFATO"

PRIORIDAD: de las solicitudes de patentes estadounidenses nº 462.026 del 7 de junio de 1.965 y nº 461.749 del 7 de junio de 1.965.

327664



1 Este invento se refiere a la manufactura de fosfa-
tos de sodio y derivados de los mismos. Más particular-
mente, este invento se refiere a la producción de fosfa-
tos de sodio por reacción directa de ácido fosfórico e
5 hidróxido sódico comerciales.

Los fosfatos de sodio tales como fosfato monosó-
dico, fosfato disódico, tripolifosfato sódico y simila-
res son compuestos bien conocidos obtenidos por reacción
del ácido fosfórico con hidróxido sódico o carbonato só-
10 dico. Los métodos de fabricación implican generalmente
reacciones con sustancias reaccionantes relativamente pu-
ras puesto que normalmente se desea que los productos fi-
nales estén exentos de impurezas.

En el presente procedimiento la reacción del ácido
15 fosfórico comercial con hidróxido sódico comercial, por
ejemplo solución electrolítica, da lugar a un precipitado
amorfo de sólidos que deben ser eliminados antes de ais-
lar el fosfato sódico de la solución residual. Frecuente-
mente la separación de la fase sólida precipitada es di-
20 fícil y se lleva a cabo a una velocidad menor de la desea-
da porque la fase sólida gelatinosa se sedimenta lentamen-
te y es difícil de filtrar.

La purificación de las sustancias reaccionantes au-
menta el costo y la complejidad de la producción de fos-
25 fatos de metales alcalinos. Por lo tanto es de la máxima
utilidad un procedimiento en el cual puedan emplearse
sustancias reaccionantes comerciales para dar un produc-
to de pureza comercialmente aceptable.

El problema de la separación de las impurezas con-
30 tenidas tanto en el ácido comercial como en la solución

327664



.1

1 electrolítica parece irresoluble porque las impurezas
solubles en el ácido pueden ser precipitadas en gran
parte alcalinizando la solución y las impurezas solu-
bles en la solución alcalina pueden eliminarse en gran
5 parte acidulando, mientras que algunas impurezas son
solubles tanto en condiciones ácidas como básicas, pe-
ro en todos los casos las sustancias reaccionantes con-
tienen impurezas indeseables. Si se intenta pasar de
condiciones ácidas a alcalinas para eliminar con ello
10 las impurezas insolubles en la solución alcalina y en
la solución ácida es necesario emplear por lo menos
una de las sustancias reaccionantes en estado puro
puesto que cada vez que se altera el pH se añaden im-
purezas adicionales al añadir uno u otro de los reac-
15 tivos. Para obtener la adecuada relación molar Na/P
para producir fosfato disódico, ha de prepararse una
solución básica que podría hacer creer que el reacti-
vo básico debe estar prácticamente exento de impurezas
solubles en álcalis para dar un fosfato sódico comer-
20 cialmente aceptable.

Un objeto de esta invención es proporcionar un
método de utilizar sustancias reaccionantes comercia-
les en la producción de fosfatos de metales alcalinos
de pureza comercialmente aceptable. Otro objeto de este
25 invento es proporcionar un método en el cual se hace
reaccionar ácido fosfórico comercial con la solución
catódica de la célula electrolítica de producción de
cloro para producir fosfatos de sodio blancos y puros.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un
30 método para separar las impurezas insolubles formadas

327664



1 en la reacción de ácido fosfórico e hidróxido sódico co
merciales convirtiéndolas en un precipitado más fácilmen
te filtrable. Otro objeto de esta invención es proporcio
nar un método para separar fácilmente las impurezas in-
5 solubles en agua formadas por una importante proporción
de impurezas metálicas, silicatadas y fluoradas, de la
mezcla de reacción en forma de fase sólida precipitada
y separar a continuación el producto de las impurezas so-
lubles en agua restantes en forma de producto purificado.
10 Otro objeto más de esta invención es reducir el tiempo
requerido por el proceso y proporcionar un procedimien-
to general integrado para la producción de cristales de
fosfato disódico. Estos y otros objetos se pondrán en evi-
dencia a los expertos en la técnica en la descripción del
15 invento.

De acuerdo con la invención, se proporciona un mé-
todo para la producción de fosfato sódico que consiste
en hacer reaccionar ácido fosfórico con hidróxido sódico
comercial en una relación tal que se produce un sólido y
20 una solución que contiene iones metálicos y iones fosfa-
to, separar el sólido de la solución y cristalizar el
fosfato metálico a partir de la solución.

En otro aspecto, el presente invento se dirige a
un procedimiento para la producción de fosfato sódico
que consiste en tratar el ácido fosfórico comercial con
un agente reductor para pasar la impureza metálica del
mencionado ácido a un grado de valencia inferior, ha-
cer reaccionar el ácido fosfórico comercial tratado con
25 hidróxido sódico comercial para producir un sólido y
30 una solución que contiene fosfato sódico e impurezas so-



327664

- 1

1 lubles, separar el sólido de la solución y a continua-
ción cristalizar el fosfato sódico a partir de la solu-
ción.

5 Por lo tanto el presente invento proporciona un
método de utilizar sustancias reaccionantes baratas pa-
ra producir fosfatos de sodio y también proporciona un
método de separación de las impurezas solubles e insolu-
bles en agua del fosfato sódico. Anteriormente no se em-
pleaban sustancias reaccionantes comerciales tales como
10 soluciones electrolíticas para la producción de fosfatos
de sodio debido al hecho de que las soluciones electrolí-
ticas contienen grandes cantidades de impurezas indesea-
bles. Realmente es sorprendente que se pueda obtener por
el presente método un producto de suficiente pureza para
15 cumplir las condiciones de pureza comerciales. Un produc-
to comercialmente aceptable debe ser de color blanco pu-
ro y estar prácticamente exento de las impurezas que se
encuentran en el ácido fosfórico comercial y en la solu-
ción electrolítica. El empleo de un ácido fosfórico co-
20 mercial frecuentemente denominado "Ácido húmedo", y
un hidróxido sódico comercial como la "solución electro-
lítica" introduce un elevado porcentaje de iones e im-
purezas indeseables en la solución reaccionante. Estas
impurezas deben ser separadas del fosfato sódico para
25 obtener un producto comercialmente aceptable. El presen-
te invento proporciona un método de obtención de fosfa-
to de sodio de color blanco puro a partir de sustancias
comerciales, cuyo procedimiento incluye un método de se-
paración del producto deseado de las impurezas solubles
30 e insolubles en agua que se encuentran en las sustancias

327664



1 de partida.

Este invento también está dirigido a facilitar la sedimentación y filtración de la materia sólida presente a temperaturas superiores a unos 40°C, de forma que la filtración se realiza a una velocidad varias veces mayor a la previamente obtenida. Así, cuando la separación de la fase sólida, formada al reaccionar el ácido fosfórico con hidróxido sódico comerciales, por filtración, sin el uso de un agente reductor, se produciría a una velocidad aproximada de 1 ó 2 galones por pie cuadrado por hora a una presión de 24 pulgadas de mercurio (de 40,7 a 80,5 litros/m² por hora a 610 mm de mercurio), la velocidad de filtración utilizando el método de este invento aumenta a unos 35 a 50 galones por pie cuadrado por hora a una presión de 24 pulgadas de mercurio (de 1426 a 2059 litros/m² por hora a 610 mm de mercurio) utilizando los mismos métodos de filtración.

Además, el invento se refiere particularmente a métodos para aumentar la facilidad de separación de la fase sólida precipitada del fosfato sódico. Como tal, este invento proporciona un medio para el tratamiento previo del ácido fosfórico comercial con un agente reductor, un medio para ajustar las proporciones de hidróxido sódico comercial y ácido fosfórico comercial para facilitar la filtración, un tratamiento de la pasta resultante con un agente de floculación y el control de la etapa de cristalización, que depende de los tratamientos previos aplicados al ácido fosfórico comercial.

El término "ácido fosfórico comercial" o "ácido húmedo" significan ácido fosfórico procedente de la

327664



1 acidulación de mineral de fosfato, por ejemplo con áci
do sulfúrico, o procedente de otros métodos de produc
ción de ácido fosfórico. Estos ácidos sin refinar con
tienen cantidades importantes de impurezas tales como
5 sílice, fluoruros, iones metálicos tales como hierro,
aluminio, vanadio, manganeso y similares. El contenido
en P_2O_5 de estos ácidos varía entre el 30 % y el 70 %
en peso aproximadamente. Si se desea puede utilizarse
un ácido fosfórico purificado, pero resultará más caro.
10 Por lo tanto, el término iones fosfato incluye los iones
 $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} y PO_4^{3-} .

El término "hidróxido sódico comercial" o "solu
ción electrolítica" significa una solución de hidróxido
sódico contaminada con impurezas tales como cloruro só
15 dico. Particularmente describe una solución obtenida di
rectamente a partir del compartimiento catódico de las
células electrolíticas, tales como las células de dia
fragma de la producción de cloro y álcali. La solución
electrolítica es una solución acuosa que contiene aproxi
20 madamente del 9 al 15 % de hidróxido sódico y del 9 al
16 % aproximadamente de cloruro sódico. Además, tales
soluciones contienen normalmente del 0,2 al 0,3 % de sul
fato, del 0,1 al 0,2 % de clorato y cantidades menores de
silicio, calcio, magnesio y materias carbonosas, así como
25 trazas de cobre, níquel y hierro. Así pues, la solución
electrolítica es una fuente relativamente impura de hi
dróxido alcalino que contiene impurezas que se suman y
complican más la recuperación de un fosfato sódico puri
ficado a partir de dicha solución.

30 El invento se describirá con más detalle con refe-

327664



1 rencia a los dibujos en los cuales las Figuras 1 y 1A
son diagramas de flujo que ilustran el procedimiento
de la presente invención, y la Figura 2 es un gráfico
que ilustra las velocidades de sedimentación y filtra-
5 ción mejoradas obtenidas por el procedimiento de esta
invención.

La recuperación de fosfatos de sodio puros a par-
tir de ácido fosfórico obtenido por el procedimiento en
húmedo y de solución electrolítica se realiza preferen-
10 temente en varias etapas. En primer lugar, el ácido co-
mercial y la solución electrolítica se mezclan para for-
mar una pasta clara, siendo la fase líquida, a tempera-
turas superiores a unos 50°C, una solución que contiene
fundamentalmente fosfato disódico (Na_2HPO_4), cloruro só-
15 dico y otras impurezas solubles en agua. La fase sólida
es un complejo precipitado de fosfatos y fluosilicatos
metálicos, criolitas y similares. El precipitado contie-
ne una importante porción de iones férrico, aluminio,
vanadio, manganeso y metales análogos presentes en el
20 ácido de partida. Por lo tanto separando los sólidos pre-
cipitados se obtiene la separación del fosfato de la ma-
yor parte de los contaminantes metálicos y fluorados ini-
cialmente presentes en las sustancias reaccionantes co-
merciales.

25 La fase líquida, separada de la fase sólida, se
enfía desde unos 50°C a unos 0°C para provocar la cris-
talización de hidratos de fosfato disódico. El fosfato
disódico heptahidrato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) se separa a una tem-
peratura comprendida entre 20 y 25°C y si la temperatura
30 de cristalización es inferior a unos 20°C se obtiene el

327664



1 fosfato disódico dodecahidrato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Con
frecuencia se prefiere cristalizar el fosfato sódico
en dos etapas para obtener la mayor parte del fosfato
disódico en forma de heptahidrato y el resto de fosfa-
5 to disódico en forma de dodecahidrato porque con ello
se consigue la máxima recuperación de fosfatos de la
solución con la mínima cantidad de agua de hidratación.

La cristalización y subsiguiente lavado con agua
de los cristales permite separar los fosfatos del clo-
10 ruro sódico, sulfato sódico y otras impurezas introdu-
cidas con la solución electrolítica y también propor-
ciona la separación de las restantes impurezas metáli-
cas que se encuentran en las aguas madres. Como durante
la cristalización del fosfato sódico se separa cloruro
15 sódico y agua, se emplean temperaturas de cristalización
superiores al punto de congelación del agua (aproximada-
mente 0°C). Es preferible no utilizar una temperatura
de cristalización inferior a 5°C .

El fosfato disódico cristalino obtenido puede uti-
20 lizarse como tal o puede ser convertido en otros poli-
fosfatos. Por calcinación se obtiene pirofosfato sódico.
Por adición de un mol de ácido fosfórico por cada cinco
moles de fosfato disódico y subsiguiente calcinación se
obtiene tripolifosfato sódico. Por adición de un mol de
25 ácido fosfórico por mol de fosfato disódico y subsiguien-
te calcinación, se obtiene metafosfato sódico. Cuando se
hace reaccionar el fosfato disódico obtenido con ácido
fosfórico para obtener otros polifosfatos, el ácido fos-
fórico utilizado debe ser preferiblemente un ácido puri-
30 ficado de manera que no sea necesaria una nueva purifica-

327664



1 ción del producto.

En el procedimiento de esta invención, la utilización de ciertas condiciones de reacción preferidas proporciona un procedimiento muy económico para la producción de fosfato de sodio. Por lo tanto se prefiere utilizar un ácido húmedo con un contenido en P_2O_5 algo mayor del 30 % aproximadamente y preferiblemente un ácido fosfórico húmedo con un contenido en P_2O_5 comprendido entre el 45 y el 70 % aproximadamente. Con estas concentraciones más elevadas la dilución de la pasta resultante cuando se añade la solución electrolítica es menor. Como alternativa se puede emplear una solución electrolítica más concentrada en hidróxido sódico. Sin embargo, la concentración de la solución electrolítica normalmente se encuentra dentro de unos límites relativamente estrechos comprendidos entre el 9 % y el 15 % aproximadamente de hidróxido sódico, límites que son completamente satisfactorios.

Es preferible realizar la reacción entre el ácido fosfórico obtenido por un procedimiento en húmedo y la solución electrolítica mezclando simultáneamente las sustancias reaccionantes a temperatura elevada en una relación molar Na/P comprendida aproximadamente entre 1,9 y 2,1 para obtener un pH comprendido entre 8,0 y 9,5 aproximadamente en la pasta clara neutralizada. Es preferible que el pH se encuentre en un intervalo más estrecho de 8,5 a 9,0.

La temperatura a la cual se mezclan las sustancias reaccionantes puede estar comprendida aproximadamente entre la temperatura ambiente ($20^{\circ}C$) y el punto de ebulli-

327664



1 ción de la solución. Aunque las sustancias reaccionan
tes pueden mezclarse a temperaturas relativamente ba-
jas, la separación de los sólidos se realiza mejor a
temperaturas superiores al punto de cristalización del
5 fosfato sódico. Por lo tanto, es preferible separar la
fase sólida de la solución a una temperatura superior a
unos 40°C o más, preferiblemente por encima de 50°C y
por debajo del punto de ebullición de la solución, que
aproximadamente es de 100°C. Naturalmente, las separa-
10 ciones pueden realizarse a temperaturas más bajas cuan-
do se encuentran presentes en la solución concentracio-
nes menores de iones sodio y fosfato o cuando no es ne-
cesario conseguir el máximo rendimiento posible.

15 El precipitado formado durante la adición de las
sustancias reaccionantes preferiblemente se filtra,
centrifuga, decanta o pasa a través de algún otro medio
de separación líquido-sólido a las elevadas temperatu-
ras preferidas. A continuación el precipitado se enfría
a una temperatura por debajo de unos 50°C para crista-
20 lizar el fosfato disódico. El grado de enfriamiento de-
pende de la concentración de iones sodio y iones fosfa-
to presentes en la solución, del hidrato particular de-
seado y del porcentaje de recuperación deseado de fosfa-
to sódico a partir de la solución. Así, en un procedi-
25 miento discontinuo en el cual se desea obtener la máxi-
ma recuperación de fosfato sódico en una sola etapa, se
emplean temperaturas próximas al punto de cristalización
del agua, es decir no inferiores a unos 0°C. Naturalmen-
te, cuando se desea el heptahidrato, se emplean tempera-
30 turas superiores a unos 20°C.

327664



1 Cuando se emplean técnicas de cristalización con-
tínua, la temperatura particular utilizada depende de si
se desea obtener el heptahidrato o el dodecahidrato. Pue-
den emplearse técnicas de cristalización continua tales
5 como la consistente en introducir continuamente el líqui-
do filtrado en un cristalizador continuo a baja tempera-
tura. En tal caso, las aguas madres pueden reciclarse des-
pués de una etapa de separación de cloruro sódico. De es-
ta forma no es necesario separar todo el fosfato sódico
10 en una sola etapa y pueden emplearse temperaturas de cris-
talización más elevadas económicamente. También puede uti-
lizarse una cristalización en dos etapas para separar pri-
mero el heptahidrato a una temperatura y después el dode-
cahidrato a una temperatura más baja.

15 La Figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra el
procedimiento de la presente invención, y

La Figura 2 es un gráfico que ilustra las velocida-
des de sedimentación y filtración mejoradas obtenidas por
el procedimiento de esta invención.

20 Como se ilustra en la Figura 1, la recuperación de
fosfatos de sodio puros a partir de ácido fosfórico e
hidróxido sódico comerciales implica varias etapas. En
primer lugar, se mezclan el ácido fosfórico y el hidró-
xido sódico comerciales para formar una pasta clara. La
25 fase líquida resultante, a temperaturas superiores a unos
40°C, contiene la mayor parte de los iones sodio, iones
fosfato, iones sulfato, iones cloruro y otras impurezas
solubles en agua. La fase sólida es un precipitado amor-
fo de fosfatos metálicos complejos y otras impurezas in-
solubles en agua. La fase sólida contiene derivados de
30

327664



01

1 flúor precipitados tales como fluosilicatos, criolitas
y similares, cuando en el material de partida se en-
cuentran presentes compuestos que contienen flúor. El
precipitado contiene también una importante proporción
5 de hierro, aluminio, vanadio, magnesio, cromo, calcio,
manganeso y metales similares presentes en el ácido y
en la solución electrolítica de partida. Separando el
precipitado sólido a temperaturas elevadas se consigue
la separación del fosfato de la mayor parte de los con-
10 taminantes metálicos, silíceos, alcalinotérreos y fluo-
rados presentes.

La fase líquida obtenida al separar la fase sólida
se enfría y/o concentra para producir la cristalización
de los hidratos de fosfato disódico. A una temperatura
15 comprendida entre más de 20°C y 25°C se separa fosfato
disódico heptahidrato ($\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y si la temperatura
de cristalización es inferior a unos 20°C se separa fos-
fato disódico dodecahidrato ($\text{Na}_2\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). En muchos
casos, se prefiere recuperar el fosfato sódico en dos
20 etapas, separando primero el heptahidrato y después el
dodecahidrato. Cuando los cristales se separan en forma
de fosfato disódico dodecahidrato se consigue la máxima
recuperación de fosfato ya que se emplean temperaturas
más bajas.

25 La cristalización, separación de los cristales de
las aguas madres y subsiguiente lavado de los cristales
proporciona la separación del fosfato de las impurezas
metálicas restantes, del cloruro sódico, del sulfato só-
dico y de otras impurezas solubles en agua que se en-
30 cuentran presentes en la solución de cristalización.

327664



1 Una vez obtenido el fosfato sódico en forma de cris-
tales, el producto se utiliza o se vende como tal o bien
se convierte en otros fosfatos o polifosfatos por proce-
5 dimientos conocidos. Por calcinación del fosfato disódi-
co obtenido se obtiene pirofosfato sódico. Cuando se ha-
ce reaccionar un mol de ácido fosfórico con cinco moles
de fosfato disódico y el material resultante se somete a
calcinación, se obtiene tripolifosfato sódico. Por adi-
10 ción de un mol de ácido fosfórico por mol de fosfato disó-
dico y reacción y calcinación de la mezcla se produce me-
tafosfato sódico. En estas reacciones es preferible que
el ácido fosfórico utilizado sea un ácido relativamente
puro de manera que no sea necesaria una nueva purifica-
ción de los derivados del fosfato disódico.

15 Refiriéndonos a la Figura 1, el ácido fosfórico ob-
tenido por un procedimiento en húmedo 17 pasa a la eta-
pa de reducción 18 donde se añade un agente reductor 19
al ácido para pasar las impurezas metálicas a un grado
de valencia inferior. Una cantidad eficaz de agente re-
20 ductor cambia el potencial de oxidación de la solución
ácida. Típicamente el potencial del ácido de partida no
tratado puede ser de +250 mV frente a +150 mV para el
ácido tratado.

25 Muchos agentes reductores pueden pasar las impure-
zas metálicas de la solución ácida desde un grado de
valencia oxidado a un grado de valencia reducido. En es-
ta reducción, el ión férrico (III) se reduce a ión ferro-
so (II), el vanadio (V) se reduce a vanadio (IV) y así
sucesivamente. La reducción es evidente por la formación
30 de un precipitado de color castaño oscuro o verde cuando

327664



1 se neutraliza el ácido con solución electrolítica mien-
tras que los ácidos no tratados con un agente reductor
dan un precipitado de color castaño claro. El ensayo crí-
tico que demuestra que se ha conseguido la reducción ade-
5 cuada es la consecución de una sedimentación y filtración
rápidas del precipitado en las siguientes etapas de sepa-
ración.

Los agentes reductores preferidos son hierro metá-
lico y ditionito sódico ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), siendo el preferido
10 sobre todo el hierro metálico utilizado en una propor-
ción del 0,01 al 0,8 % en peso y, preferiblemente, del
0,05 al 0,3 % en peso de la solución ácida total tratada.
También pueden emplearse otros agentes reductores tales
15 como sulfitos, nitritos, fosfitos, sulfuros, hidracina y
similares en proporciones comprendidas entre el 0,5 y el
3 % en peso aproximadamente de la solución ácida total.

En el caso de agentes reductores distintos del hie-
rro metálico, es preferible añadir el reductor al ácido
mientras se agita y se mantiene el ácido a una tempera-
20 tura comprendida entre 25 y 100°C. Cuando se utiliza
hierro metálico como agente reductor, es preferible man-
tener la temperatura del ácido en el intervalo superior,
entre unos 70 y unos 100°C, para acelerar la disolución
del hierro en el ácido. También es preferible mezclar to-
25 da la masa o poner de otra forma en contacto íntimo el
hierro metálico sólido con el ácido. Por ejemplo, pueden
añadirse torneaduras de hierro a una solución ácida inten-
samente agitada o también puede pasarse el ácido a través
de una columna rellena con torneaduras de hierro, hierro
30 finamente dividido, etc.

327664



1 Además de aumentar las velocidades de filtración
y sedimentación de los sólidos precipitados, el trata-
miento con un agente reductor puede conducir a un aumen-
to en la cantidad de impurezas metálicas contenidas en
5 el precipitado y a un filtrado de fosfato sódico que con-
tenga cantidades menores de impurezas. Si las concentra-
ciones de impurezas metálicas son menores en el filtrado,
particularmente si se trata del vanadio, se pueden em-
plear concentraciones de fosfato sódico algo mayores en
10 la solución para cristalización. Estas mayores concentra-
ciones de fosfato sódico permiten obtener un mayor rendi-
miento de cristales de fosfato purificado a una tempera-
tura dada. Así, cuando se cristalizan cristales de fosfa-
to disódico dodecahidrato y se recogen a 5°C, una solu-
15 ción para cristalización preparada a partir de ácido no
tratado con agente reductor no debe contener más del 15
al 16 % aproximadamente de fosfato disódico y del 13 al 14
% aproximadamente de cloruro sódico. Cuando el ácido se
trata con un agente reductor, la solución de cristaliza-
20 ción puede contener del 16 al 18 % de fosfato disódico
y proporcionalmente más sal sin que se produzcan difíci-
les contaminaciones por impurezas. La recuperación de
fosfato en los cristales es también mayor en un 2 a un
4 % que en el primer caso. Cuando no se emplea agente
25 reductor, las soluciones para cristalización concentra-
das tienen tendencia a formar cristales con una mayor
proporción de impurezas metálicas que no se separan fá-
cilmente por lavado. Se cree que algunas de las impure-
zas presentes, especialmente el vanadio, entran a for-
30 mar parte de la red cristalina del fosfato disódico.

327664 e1



1 La solución reducida de ácido fosfórico procedente
de la etapa de reducción 18 se pasa a continuación al
tanque de neutralización 20 donde se mezcla la solución
electrolítica 21 con el ácido. Se añade suficiente so-
5 lución electrolítica para formar una pasta clara con un
pH superior a 8,0 y preferiblemente superior a 8,5. El
empleo más eficaz de la solución electrolítica se consi-
gue neutralizando hasta un pH no superior a 9,5 aproxima-
damente y preferiblemente a un pH comprendido entre 8,5
10 y 9,0. Para obtener los mejores resultados, se ha encon-
trado que el pH de la solución neutralizada tiene un pro-
nunciado efecto sobre las propiedades de sedimentación y
filtración de la pasta resultante. Se ha encontrado que
si a una pasta cuyo pH es inferior a 8,5 se añaden otros
15 reactivos a continuación para aumentar el pH hasta el in-
tervalo preferido de 8,5 a 9,0, no mejoran tan favorable-
mente la velocidad de filtración como cuando el pH desea-
do se obtiene directamente por adición de solución electro-
lítica. Así pues, la mejora de las propiedades de sedimen-
20 tación y filtración es semejante a un cambio debido a un
punto final como el encontrado en las valoraciones ácido-
base. Se produce una brusca respuesta a las condiciones
de pH más bien que una mejora gradual de las propiedades
a medida que el pH aumenta de 8 a 9,5. Aunque un aumento
25 del pH hasta o por encima del valor máximo del intervalo
preferido, es decir, de pH 9,5, no perjudica a las propie-
dades de filtración o sedimentación, es preferible no pa-
sar de pH 9,0 puesto que se desea mantener la relación mo-
lar Na/P lo más próxima posible a 2.

30 El ácido y la solución electrolítica se combinan en

327664



e7

1 una proporción tal que dé lugar a una relación molar
Na/P de 1,9 a 2,2 y preferiblemente de 2,00 a 2,15, ob-
teniéndose con ello una pasta clara con un pH dentro del
intervalo apropiado. La proporción de sustancias reaccio-
5 nantes puede calcularse fácilmente para la solución elec-
trolítica y el ácido fosfórico comercial particulares em-
pleados utilizando 2 moles de NaOH por mol de H_2SO_4 que
existe como impureza en el ácido fosfórico crudo más 2,0
a 2,1 moles de NaOH por mol de H_3PO_4 .

10 La neutralización es una reacción exotérmica. Es
preferible mantener o aumentar la temperatura de reacción
por encima de unos $40^{\circ}C$, preferiblemente entre 50 y $100^{\circ}C$.

La pasta obtenida en el tanque de neutralización 20
se pasa a la zona de digestión floculenta 22 donde se
añade el agente de floculación 23 y se mezcla con la pas-
15 ta que a continuación se envejece. En esta etapa pueden
emplearse agentes de floculación acuosos convencionales.
No obstante, el agente de floculación preferido es un de-
rivado de calcio alcalino. El preferido entre todos es
20 el óxido cálcico (CaO) añadido en una cantidad compendi-
da entre el 0,05 y el 1 % aproximadamente en peso de la
pasta y preferiblemente entre el 0,2 y el 0,3 % aproxima-
damente en peso de la pasta. La adición de óxido cálcico
solamente produce un pequeño aumento del pH de la pas-
25 ta. El efecto de la adición de CaO como agente de flocu-
lación es acelerar la sedimentación de los sólidos pre-
sentes formando una pulpa espesada de pequeño volumen y
aumentar la velocidad de filtración de estos sólidos.
Aunque las propiedades de sedimentación pueden ser casi
30 igual de buenas sin la adición de CaO si se emplea el

327664



1 intervalo de pH preferido, la adición de CaO produce un aumento hasta de 10 veces en la velocidad de filtración comparada con la obtenida cuando no se añade el agente de floculación.

5 Aunque la cantidad de óxido cálcico añadida a la pasta clara se calcula como contenido en CaO, pueden emplearse pastas acuosas de óxido cálcico, hidróxido cálcico, cal, lechada de cal y similares. Se ha encontrado que un método conveniente de añadir la cantidad deseada de
10 óxido cálcico a la mezcla de reacción es emplear una suspensión de hidróxido cálcico al 10 %. Se prefiere añadir esta suspensión de hidróxido cálcico a la pasta clara reaccionante de tal forma que se consiga una distribución rápida y uniforme de la cal en el seno de la mezcla.

15 Después de la adición del agente de floculación 23, la pasta se deja envejecer para que se sedimenten los sólidos en la etapa de digestión floculenta 22, con o sin lenta agitación, a una temperatura comprendida entre unos 50 y 100°C, durante un período de tiempo suficiente para
20 iniciar el efecto coagulante del agente de floculación sobre el precipitado amorfo. Preferiblemente, este período de inducción es de unos 5 minutos a unas 6 horas. Si se usan las condiciones preferidas en las etapas previas, el período de inducción es más corto.

25 De la etapa de digestión floculenta 22, la pasta pasa a la etapa de separación de sólidos 24 en la que los sólidos se separan de la pasta mediante las técnicas habituales de separación líquido-sólido. Tales técnicas comprenden la centrifugación, filtración, filtración a
30 vacío, decantación y similares. Cuando se utilizan téc-

327664



e1

1 nicas de filtración, con frecuencia es preferible añadir
un coadyuvante de la filtración tal como tierra de diato
máceas, sílice, arcilla u otro coadyuvante similar. La
separación líquido-sólido se realiza a una temperatura a
5 la cual el fosfato sódico permanece en solución, por en-
cima de unos 40°C y preferiblemente entre unos 50 y 100°C.

El filtrado separado en la zona de separación de
sólidos 24 se pasa a la zona de cristalización 26 en la
que se lleva a cabo la cristalización del fosfato sódico
10 reduciendo la temperatura de la solución filtrada, concen-
trando más el filtrado por evaporación del agua o median-
te una combinación de técnicas de cristalización. Pueden
emplearse técnicas de cristalización continuas o discon-
15 tinuas. Cuando se utilizan técnicas de cristalización con-
tinua, la temperatura particular empleada depende de si
se desea obtener el heptahidrato o el dodecahidrato de
fosfato disódico. Las técnicas de cristalización continua
implican la alimentación continua del filtrado desde la
zona de separación de sólidos 24 a un cristizador con-
20 tinuo de baja temperatura o un procedimiento en dos eta-
pas en el cual los cristales de heptahidrato se separan
por encima de aproximadamente de 20 a 25°C y los crista-
les de dodecahidrato se separan por debajo de unos 20°C.
Los mejores resultados se obtienen cristalizando el fil-
25 trado a temperaturas comprendidas por debajo de unos 50°C
y por encima de la temperatura a la cual comienzan a for-
marse cristales de agua, es decir unos 0°C. La tempera-
tura exacta utilizada depende de la fase cristalina de-
seada y de las concentraciones de Na_2HPO_4 y NaCl en la
30 solución. La solución de cristalización se mantiene por



1 debajo de la saturación con respecto al NaCl durante la cristalización del fosfato.

5 Los cristales se separan del filtrado en la etapa de separación de sólidos y lavado 28. Para separar las aguas madres y las sales solubles tales como NaCl y Na₂SO₄ de los cristales separados se utiliza agua fría de lavado 30. Los cristales lavados se sacan a continuación de la etapa de separación de sólidos y lavado 28. Las aguas madres 32 se separan también de los cristales. 10 Según sea la temperatura particular de cristalización empleada, las aguas madres contendrán del 0,5 % al 10 % aproximadamente de fosfato disódico, siendo menor la cantidad cuanto menor sea la temperatura de cristalización, además de cantidades apreciables de cloruro sódico, sulfato sódico, metales solubles en agua y otras impurezas. 15 A temperaturas más altas, tales como las utilizadas en la cristalización del fosfato disódico heptahidrato, puede encontrarse presente en las aguas madres suficiente fosfato sódico para justificar la reciclación de esta solución para nueva cristalización. Estos procedimientos de 20 reciclación pueden incluir una etapa previa de separación del cloruro sódico antes de volver a cristalizar el fosfato sódico.

25 Las aguas de lavado que pasan por la etapa de separación de sólidos y lavado 28 pueden ser adecuadamente utilizadas para lavar la torta sólida 34 separada en la etapa de separación de sólidos 24, antes de volver el filtrado de lavado 33 al tanque de neutralización 16.

30 La torta sólida lavada en la zona de lavado 34 se pasa al secador 36 donde se seca y granula para obtener

327664



1 una torta sólida seca 38 adecuada para uso como fertilizante.

Los siguientes ejemplos ilustran ciertas realizaciones preferidas del presente invento. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y porcentajes se dan en peso y todas las temperaturas en grados centígrados.

Ejemplo 1

El procedimiento del presente invento se lleva a cabo de acuerdo con la Figura 1 de los dibujos reduciendo 1000 partes de ácido fosfórico obtenido por el procedimiento en húmedo que contiene el 54 % de P_2O_5 con 1,5 partes de hierro metálico. La reducción se efectúa disolviendo el hierro metálico en el ácido húmedo a una temperatura de 85 a 95°C. El ácido reducido, en la cantidad de 1000 partes, se mezcla a continuación con 5690 partes de solución electrolítica constituida por unas 882 partes de cloruro sódico, unas 648 partes de hidróxido sódico y cantidades menores de diversas impurezas, siendo el resto esencialmente agua. La solución electrolítica corresponde al 11,4 % aproximadamente de hidróxido sódico y al 15,5 % aproximadamente de cloruro sódico. Las sustancias reaccionantes se mezclan a una temperatura de unos 90°C resultando un pH de 8,6. Durante la neutralización, la temperatura de reacción aumenta a unos 100°C y se evaporan de la mezcla 1240 partes de agua aumentando con ello la concentración de las sustancias reaccionantes. Durante esta reacción de neutralización, se forma un precipitado amorfo. Además de los reactivos ácido fosfórico comercial y solución electrolítica mezclados en la etapa de neutralización, se añaden a la mezcla de reacción las aguas de lavado procedentes de las etapas de

327664



1 cristalización y de lavado de la torta neutra.

A continuación se añade a la pasta neutralizada un agente de floculación, óxido cálcico, en forma de solución al 10 % de hidróxido cálcico, con lo que resulta una adición de 15,5 partes de óxido cálcico. La pasta resultante totaliza 6630 partes. Esta pasta se mantiene, con lenta agitación, a una temperatura comprendida entre 65 y 75°C durante 1½ a 2 horas. Al final del período de digestión, se mezcla con la pasta el 0,5 % de un coadyuvante de la filtración de sílice, calculado sobre el peso de la pasta. La pasta resultante se filtra entonces a 65°C. Con ello se separa la fase sólida cuya cantidad asciende a 467 partes. Se recuperan 6160 partes de filtrado. El análisis de la torta neutra indica que contiene 59 partes de P₂O₅, siendo el resto fundamentalmente impurezas metálicas y agua.

El filtrado es una solución acuosa constituida aproximadamente por el 16 % de fosfato sódico, 15,2 % de cloruro sódico y 1,22 % de sulfato sódico además de otras diversas impurezas metálicas.

A continuación se cristaliza el fosfato sódico contenido en el filtrado reduciendo la temperatura del mismo a 5°C. Durante el período de reducción de la temperatura, se observa la formación de cristales en la solución filtrada. Los cristales se separan de las aguas madres filtrando a 5°C. La cantidad de cristales brutos separados de las aguas madres es de 2630 partes. El análisis indica que los cristales brutos están constituidos por 926 partes de fosfato disódico, 74 partes de cloruro sódico, 24,9 partes de sulfato sódico, agua de hidratación, agua libre

327664



1 e impurezas metálicas. El análisis de las aguas madres
 recogidas, en la proporción de 3530 partes, indica que
 están constituidas por 29,5 partes de P_2O_5 , 59 partes de
 fosfato disódico, 866 partes de cloruro sódico, 49,3 par
 5 tes de sulfato sódico y 2560 partes de agua.

A continuación los cristales crudos se lavan con
 agua fría ($5^{\circ}C$) para eliminar las aguas madres adheridas
 a ellos, el cloruro sódico y el sulfato sódico. Los cris-
 tales lavados recogidos ascienden a 2560 partes de fosfa-
 10 to disódico dodecahidrato con menos del 0,1 % de cloruro
 sódico y aproximadamente el 1,4 % de sulfato sódico. Los
 cristales son de color blanco puro.

En la Tabla I, se da un análisis comparativo de
 los iones hierro, aluminio, vanadio, manganeso, cromo,
 15 fluoruro y calcio en el ácido húmedo y en los cristales
 lavados de fosfato disódico dodecahidrato.

TABLA I

	Concentración en el ácido húmedo -partes por millón o %	Concentración en los cristales la vados, partes por millón
20 Fe	1,0 %	4
Al_2O_3	1,0 %	40
V	90-140	<5
Mn	190-220	<2
Cr	70	<7
25 F	0,3 %	<10
Ca	90	< 2

Debe observarse que los cristales obtenidos por el
 presente método son de una pureza muy elevada conteniend-
 do solamente cantidades traza de los iones que se encon-
 30 traban presentes en el material de partida.

327664



1 Las aguas madres recuperadas después de separar los
cristales de sulfato disódico se tratan de nuevo para se-
parar los iones fosfato y sulfato por adición de una can-
tidad estequiométrica de óxido cálcico. Una vez separados
5 los iones fosfato y sulfato, el líquido resultante se re-
cicla a las células electrolíticas de obtención de cloro
y álcali donde es de nuevo utilizado el cloruro sódico.
Los iones sulfato y fosfato precipitados en forma de sales
cálcicas son útiles como suplementos alimenticios.

10 La fase sólida separada en el presente procedimien-
to contiene fosfatos y elementos traza necesarios en los
fertilizantes agrícolas equilibrados. Por lo tanto la fa-
se sólida obtenida se puede convertir adecuadamente en un
fertilizante o en un aditivo para fertilizantes calentán-
15 dola a una temperatura elevada superior a unos 100°C para
separar el agua, produciendo con ello un material fertili-
zante seco.

Ejemplo 2

20 El fosfato disódico dodecahidrato obtenido en el
Ejemplo 1 se convierte en tripolifosfato sódico haciendo
reaccionar 2560 partes de fosfato disódico dodecahidrato
cristalizado con 147 partes de ácido fosfórico puro al 85 %.
Las sustancias reaccionantes se mezclan y se calientan a
una temperatura de 350°C durante 1 hora aproximadamente.
25 La calcinación resultante da lugar a 936 partes de tripol-
lifosfato sódico. El producto tripolifosfato es de color
blanco puro y su análisis indica que contiene 10 partes
por millón de hierro, 50 partes por millón de aluminio,
menos de 15 partes por millón de vanadio, menos de 5 par-
30 tes por millón de manganeso, menos de 20 partes por millón

327664



1 de cromo, menos de 25 partes por millón de fluor y menos de 5 partes por millón de calcio. Estos cristales son de pureza comercial aceptable.

Ejemplos 3 - 15

5 Los siguientes ejemplos ilustran el pronunciado aumento obtenido en las velocidades de sedimentación y filtración mediante los procedimientos de esta invención. Se hace referencia a la Figura 2 que ilustra gráficamente los tiempos de sedimentación obtenidos en los Ejemplos 3 a 15. Se ha encontrado que la velocidad de sedimentación y la velocidad de filtración de estas pastas claras están relacionadas entre sí de tal forma que las filtraciones rápidas van siempre precedidas de una sedimentación rápida.

15 En todos los Ejemplos se utiliza el procedimiento básico del Ejemplo 1 para efectuar la reacción. El análisis del ácido fosfórico comercial utilizado, un ácido obtenido por el procedimiento húmedo, indica que contiene una concentración de ión PO_4^{3-} de 69,70 % que es equivalente a una concentración del 52,1 % en P_2O_5 , una concentración de ión sulfato de 7,05 %, una concentración de hierro de 1,26 %, una concentración de vanadio de 140 partes por millón, una concentración de manganeso de 220 partes por millón, una concentración de cromo 72 partes por millón, una concentración de calcio de 93 partes por millón y una concentración de flúor de 0,21 %. La solución electrolítica utilizada contiene 15,46 % de cloruro sódico, 11,44 % de hidróxido sódico y cantidades menores de impurezas orgánicas e inorgánicas.

30 Después de haber reaccionado el ácido húmedo y la

327664



.1

1 solución electrolítica en la forma descrita en el Ejem-
plo 1, se colocan en probetas graduadas unas muestras de
la mezcla de reacción y se mantienen a 65°C. Durante este
período de reposo se observa la velocidad de sedimentación
5 de la fase sólida y se representa gráficamente en la Figu-
ra 2. La Tabla II indica las variables utilizadas en los
Ejemplos 3 a 15. Los números de los ejemplos corresponden
a los números de la curva dados en la Figura 2.

10 "Velocidad de filtración total" en la Tabla II re-
presenta el tiempo requerido para la filtración de canti-
dades aproximadamente iguales de pasta clará sobre el mis-
mo filtro (un embudo Buckner) a vacío constante. Aunque
es un valor empírico, permite establecer comparaciones en-
tre las propiedades de filtración de las pastas en condi-
15 ciones constantes.

Una comparación de las curvas de la Figura 2 con
los diversos ejemplos indica los pronunciados aumentos
obtenidos en las velocidades de sedimentación y correspon-
dientemente en las velocidades de filtración cuando se
20 trata la mezcla reaccionante en la forma indicada. La Cur-
va 3, correspondiente al Ejemplo 3, ilustra la lenta se-
dimentación y difícil filtración típicas obtenidas cuan-
do se hace reaccionar ácido fosfórico comercial no trata-
do con solución electrolítica. La Curva 4, correspondien-
25 te al Ejemplo 4, muestra una ligera mejora después de un
extenso período de digestión en el que se ha utilizado un
agente de floculación (cal).

La Curva 12, correspondiente al Ejemplo 12, compara-
da con la Curva 13, correspondiente al Ejemplo 13, ilus-
30 tra el efecto sinérgico que se consigue utilizando un

327664



1

1 agente reductor y un agente de floculación. Se observará que las soluciones de los Ejemplos 12 y 13 se neutralizan hasta un mismo pH, pero que este pH es inferior al valor preferido de 8,5 - 9,0. Cuando el ácido comercial reducido en la forma preferida se neutraliza hasta un pH de 8,5 - 5 9,0, seguido de tratamiento con el agente de floculación a base de cal preferido, se observan sedimentaciones y filtraciones muy rápidas, como puede verse en los Ejemplos 7, 9 y 10 y en las curvas correspondientes.

10

En los Ejemplos 8 y 11 se utilizan el agente reductor y las condiciones de pH preferidas, pero no se añade agente de floculación. Las velocidades de sedimentación se aproximan a los buenos resultados de los Ejemplos 7, 9 y 10, como puede verse en las Curvas 8 y 11, pero las velocidades de filtración, indicadas en la Tabla II, son muy 15 inferiores en los Ejemplos 8 y 11 comparadas con la de los Ejemplos 7, 9 y 10 en los que se utiliza un agente de floculación.

15

20

En los Ejemplos 14 y 15 y las curvas correspondientes se ilustra la formación de una pasta clara a un pH por debajo del intervalo preferido de 8,5 a 9,0, es decir a pH 8,15, seguido de ajuste al nivel superior del intervalo preferido de pH (9,35). Puede observarse que la velocidad de sedimentación es en estos casos mucho menor 25 que en las experiencias en las que la pasta se forma en el intervalo preferido de pH 8,5 a 9,0. La mejor comparación se establece entre los Ejemplos 14 y 8, en los que no se usa agente de floculación, siendo la diferencia el pH de la pasta neutralizada, y los Ejemplos 15 y 7, donde se utiliza cal como agente de floculación neutralizando las pastas a diferentes pH. 30

30

TABLA II

Número del ejemplo y de la curva (fig.2)	Pretratamiento del ácido: adición del agente reductor	Adiciones a la pasta		pH	Filtración de la pasta	
		% de CaO sobre el peso de la pasta	Otras		Pasta inicial	Filtrado
3	ninguno	0	0		8,5	lenta
4	ninguno	0,25	0		8,7	lenta
5	0,16% Fe	0,25	0	8,55	8,80	300
6	0,22% Fe	0,1	0	8,45	8,90	58
7	0,22% Fe	0,25	0	8,80	9,02	385
8	0,24% Fe	0	0	8,80	8,85	45
9	0,24% Fe	0,25	0	8,80	8,95	185
10	0,24% Fe	0,25	0	8,70	8,85	185
11	0,22% Fe	0	0	9,00	9,1	13,5
12	0,24% Fe	0	0	8,15		no ensayado
13	0,24% Fe	0,5	0	8,15	8,80	no ensayado
14	0,24% Fe	0	Adición de solución electrolítica extra	8,15	9,35	no ensayado
15	0,24% Fe	0,25	Adición de solución electrolítica extra	8,15	9,35 despues de la adición de la solución electrolítica	no ensayado

327664



327664



1
El fosfato disódico cristalizado a partir de los
filtrados de los diferentes Ejemplos es sorprendentemen
te constante en lo que se refiere a la elevada pureza
5 del producto. Los diversos tratamientos ilustrados en los
ejemplos son de la máxima eficacia para disminuir consi-
derablemente los tiempos previamente requeridos para
separar la fase sólida del filtrado. Las diferencias en
10 los cristales obtenidos de los filtrados de los Ejemplos
3 a 15, utilizando el método del Ejemplo 1 se encuentran
fundamentalmente en la relación molar Na/P. Esta relación
varía de 2,0 a 2,15, correspondiente al pH a que se neu-
tralizan las sustancias reaccionantes.

15 Los resultados típicos del análisis de los crista-
les de fosfato sódico obtenidos en los Ejemplos 3 a 15,
después de lavados con agua fría son: contenido en fosfa-
to disódico 35,4 %, contenido en cloruro 0,02 %, conteni-
do en cloruro sódico 0,033 %, contenido en hierro 8 partes
por millón, contenido en vanadio 4,1 partes por millón y
20 cantidades traza de manganeso y cromo.

Ejemplo 16

Este ejemplo ilustra el procedimiento de la presente
invención como se muestra en el dibujo, donde el ácido fos-
fórico obtenido por el procedimiento en húmedo, con un con-
25 tenido en H_3PO_4 del 73 %, se hace reaccionar con solución
catódica de la célula electrolítica de diafragma para la
obtención de cloro y álcali. La reacción se lleva a cabo
añadiendo 114 partes de ácido fosfórico húmedo a 660 par-
tes de solución electrolítica. La solución electrolítica
30 tiene un contenido en hidróxido sódico del 11,3 %, un conte

327664



1 nido en cloruro sódico del 15,7 % y un contenido en sul-
fato del 0,3 %, 0,2 % de clorato, cantidades menores de
calcio, magnesio y sílice y cantidades traza de hierro, co-
bre y níquel. El ácido húmedo contiene 1,0 % de hierro,
5 1,0 % de Al_2O_3 , 140 partes por millón de vanadio, 200 par-
tes por millón de manganeso, 70 partes por millón de cro-
mo, 0,3 % de flúor y 90 partes por millón de calcio. Duran-
te la adición del ácido húmedo, la solución se agita cons-
tantemente. La pasta clara resultante tiene un pH de 8,5.
10 A continuación se calienta la pasta a $90^{\circ}C$, separando con
ello 49,7 partes de sólidos y obteniendo un filtrado líqui-
do. El filtrado se enfría a la temperatura ambiente ($22^{\circ}C$).
Durante el período de enfriamiento, que dura 1 hora aproxi-
madamente, se produce la cristalización. Los cristales se
15 separan filtrando a $22^{\circ}C$.

El filtrado residual se sigue enfriando hasta $10^{\circ}C$
a lo largo de un período de 1 hora aproximadamente, duran-
te cuyo tiempo se forman nuevos cristales. Estos nuevos
cristales se separan por filtración y se unen a los crista-
20 les separados primeramente. A continuación los cristales
recogidos se lavan con agua a $10^{\circ}C$. Las aguas madres resi-
duales suman 500 partes y contienen 0,96 % de fosfato di-
sódico y 19,3 % de cloruro sódico. Se recoge un total de
286 partes de cristales.

25 El análisis de los cristales obtenidos indica que
contienen 35 % de fosfato disódico y 0,2 % de cloruro só-
dico, 4 partes por millón de hierro, 40 partes por millón
de Al_2O_3 y cantidades traza de vanadio, manganeso, cromo,
calcio y flúor, siendo los restantes constituyentes agua
30 de hidratación principalmente. Los cristales son de color

327664



1 blanco puro.

Ejemplo 17

5 Se repite esencialmente el procedimiento del Ejem-
plo 16 haciendo reaccionar 37,5 partes de ácido fosfóri-
co obtenido por el procedimiento en húmedo, que contiene
el 75 % de H_3PO_4 y las mismas impurezas y en cantidades
similares que el ácido húmedo del Ejemplo 16, con 250 par-
tes de solución electrolítica que contiene 11,3 % de hidró-
xido sódico, 15,7 % de cloruro sódico, 0,18 % de clorato,
10 0,3 % de sulfato y cantidades menores de otras impurezas.
Durante la adición, se agitan continuamente las sustancias
reaccionantes, mientras se mantiene la temperatura de la
solución a 65°C. Se añade a la pasta de reacción un coadyu-
vante de la filtración de tierra de diatomáceas y se fil-
15 tra la pasta a 65°C. A continuación se enfría el filtrado
a la temperatura ambiente a lo largo de un período de 1
hora aproximadamente, durante cuyo tiempo se forman los
cristales. Estos se separan de las aguas madres por filtra-
ción. Entonces se suspenden los cristales separados con
20 una cantidad igual en peso de agua fría y se vuelve a fil-
trar. Los cristales obtenidos son de color muy blanco. El
análisis de los mismos indica que la relación molar Na/P
es de 2,83, el contenido en fósforo es de 7,46 % y el con-
tenido en sodio es del 15,7 %. El análisis indica un total
25 de 38,5 % de fosfato sódico, siendo la mayor proporción
de fosfato sódico fosfato disódico y el resto esencial-
mente agua de hidratación.

Ejemplo 18

30 Se prepara fosfato disódico haciendo reaccionar
 H_3PO_4 puro al 85 %, obtenido por el método del horno, con

327664



01

1 solución electrolítica. La reacción se efectúa mezclan-
do una solución electrolítica de la misma composición
que la del Ejemplo 16 con el ácido fosfórico de horno en
una relación molar Na/P de 1,96. Sigue una reacción exo-
5 térmica, aumentando la temperatura de las sustancias reac-
cionantes a 80°C. La solución se enfría a 25°C a lo largo
de un período de 1 hora, durante cuyo tiempo se forman
los cristales. Estos se separan por filtración y después
se machacan antes de lavarlos con agua fría.

10 El análisis de los cristales recogidos indica un con-
tenido en fosfato sódico del 50,4 % y un contenido en
cloruro sódico del 0,33 %. El elevado contenido en fosfa-
to sódico indica que éste se obtiene fundamentalmente en
forma de fosfato disódico heptahidrato. El bajo conteni-
15 do en cloruro sódico y el color blanco puro de los cris-
tales comparan favorablemente con los del Ejemplo 16.

Ejemplo 19

A partir del producto del Ejemplo 16 se prepara tri-
20 polifosfato sódico, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, añadiendo 16,3 partes de
un ácido fosfórico purificado al 85 % sobre 285 partes
del producto del Ejemplo 16. La mezcla se calienta a
una temperatura de unos 375°C, calcinando con ello el
fosfato disódico a tripolifosfato sódico. Por enfriamien-
to se obtienen 103,7 partes de producto. El análisis del
25 producto indica que contiene el 99,3 % de $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ y el
0,57 % de cloruro sódico. El color es blanco puro.

Por lo tanto, puede verse que mediante la presente
invención puede utilizarse un procedimiento para emplear
ácido fosfórico y sosa cáustica comercial en la produc-
30 ción de un fosfato sódico de pureza comercialmente acepta-

327664



7 JUL

1 ble. A partir de los fosfatos de sodio así producidos se preparan fácilmente otros diversos fosfatos de sodio por posterior reacción con ácido fosfórico y/o cal cinando. También se observará fácilmente que aunque
5 los ejemplos se refieren fundamentalmente a cristalizaciones discontinuas, el procedimiento se presta fácilmente a la reacción continua de ácido fosfórico comercial y solución electrolítica y a la cristalización continua de fosfato de sodio a partir de las soluciones de
10 reacción. En tales procedimientos de cristalización continua puede utilizarse una etapa de separación de NaCl para mantener la concentración de sal en las aguas madres por debajo del nivel al cual cristalizaría con el fosfato sódico.

15 Aunque se han descrito diversas realizaciones de la presente invención, no se pretende que los métodos descritos sean limitativos del alcance de la misma ya que se reconoce que se pueden introducir variaciones. También se pretende que todos los elementos descritos en
20 cualquiera de las siguientes reivindicaciones deben entenderse como referidos a todos los elementos para obtener esencialmente los mismos resultados prácticamente en la misma o equivalente forma. Se pretende cubrir ampliamente la invención cualquiera que sea la forma en
25 que sus principios sean utilizados.

Con referencia a la figura 1A: A = solución electrolítica; B = ácido fosfórico húmedo; C = reacción a pH; D = Separación liquido-sólidos; E = torta neutra; F = cris talización.

30 En resumen, la patente de invención que se solicita recaerá sobre las siguientes:

327664



7

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la producción de un fosfato caracterizado por hacer reaccionar ácido fosfórico con hidróxido sódico comercial en una proporción tal que se produzca un sólido y una solución que contenga iones metálicos y iones fosfato, separar el sólido de la solución y cristalizar el fosfato metálico a partir de la solución, y como etapa previa opcional el ácido fosfórico puede ser tratado, antes de su reacción con el hidróxido sódico comercial, con un agente reductor para pasar las impurezas metálicas contenidas en dicho ácido a un grado de valencia inferior.

2. Un procedimiento para la producción de fosfato sódico caracterizado por tratar el ácido fosfórico comercial con un agente reductor para pasar las impurezas metálicas contenidas en dicho ácido a un grado de valencia inferior, hacer reaccionar el citado ácido fosfórico comercial tratado con hidróxido sódico comercial para producir una sustancia sólida y una solución que contiene fosfato sódico e impurezas solubles, separar la sustancia sólida de la solución y cristalizar a continuación el fosfato sódico a partir de la solución.

3. Un procedimiento según las Reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque el ácido fosfórico es un ácido obtenido por un procedimiento en húmedo con un contenido en P_2O_5 comprendido entre el 30 y el 70 % en peso, el hidróxido sódico comercial es solución catódica de la célula electrolítica de diafragma para la obtención de cloro y álcali, el agente reductor es hierro metálico y por hacer reaccionar el ácido fosfórico y el hidróxido

327664

- 7 JUN



sódico comerciales mencionados en la relación molar Na/P comprendida entre 1,9 y 2,2 para dar un pH comprendido en el intervalo de 8,0 a 9,5.

4. Un procedimiento según las Reinvidicaciones 1, 2 ó 3 precedentes caracterizado porque los iones fosfato de la solución son $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{=}$ o $PO_4^{=}$, el fosfato metálico es fosfato sódico, la fase sólida se separa de la solución a una temperatura comprendida entre unos $50^{\circ}C$ y unos $100^{\circ}C$ y se pueden añadir, a opción, un agente de floculación a la mezcla de reacción antes de separar la fase sólida.

5. Un procedimiento para la producción de fosfato sódico que consiste en tratar el ácido fosfórico comercial con un agente reductor para pasar las impurezas metálicas contenidas en dicho ácido a un grado inferior de valencia, hacer reaccionar dicho ácido fosfórico comercial con solución electrolítica en una relación molar tal que se forme una fase sólida y una solución que contenga fosfato sódico y las impurezas solubles a un pH de 8,0 a 9,5, añadir a la mezcla de reacción un agente de floculación en la proporción del 0,05 al 1,0 % aproximadamente en peso de la mezcla de reacción, separar la fase sólida de la mezcla a una temperatura de unos 50 a $100^{\circ}C$ y enfriar la solución residual a unos $0^{\circ}C$ - $40^{\circ}C$ para cristalizar con ello el fosfato sódico.

6. Un procedimiento para la producción de fosfato sódico que consiste en hacer reaccionar ácido fosfórico comercial con solución electrolítica en una proporción tal que se forme un sólido y una solución que contenga fosfato sódico a un pH de 8,0 a 9,5, calentar la solu-



ción de reacción para mantener el fosfato sódico en solución, filtrar la solución a una temperatura comprendida entre unos 40°C y 100°C para separar el sólido y a continuación enfriar el filtrado entre unos 0°C y 40°C para efectuar la cristalización de las sales de fosfato sódico.

7. Un procedimiento para la producción de fosfato disódico que consiste en tratar ácido fosfórico obtenido por el procedimiento en húmedo con del 0,01 al 0,8 % de hierro metálico, sobre el peso de la solución ácida, a una temperatura comprendida entre 70°C y 100°C, hacer reaccionar dicho ácido fosfórico comercial con solución electrolítica en una relación molar tal que se produzca una fase sólida y una solución conteniendo fosfato sódico e impurezas metálicas solubles a un pH de 8,5 a 9,0, envejecer la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C durante un período de unos 5 minutos a unas 6 horas, separar la fase sólida de la mezcla a una temperatura comprendida entre unos 50°C y 100°C, enfriar la solución residual a unos 0°C-40°C para cristalizar el fosfato disódico, separar los cristales de las aguas madres y lavar los cristales con agua fría para obtener fosfato disódico purificado.

8. Un procedimiento para la producción de fosfato disódico que consiste en tratar ácido fosfórico obtenido por el procedimiento en húmedo con del 0,05 al 0,3 % de hierro metálico, sobre el peso de la solución ácida, a una temperatura comprendida entre 70°C y 100°C, hacer reaccionar dicho ácido fosfórico comercial con solución electrolítica en una relación molar Na/P de 1,95 a 2,1 para

327664



dar una fase sólida y una solución conteniendo iones sodio y iones fosfato a un pH de 8,5 a 9,0, añadir a la mezcla de reacción del 0,05 al 1 % de óxido cálcico sobre el peso de la mezcla de reacción, envejecer dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 50°C y 100°C durante un período de unos 5 minutos a unas 6 horas, separar la fase sólida de la mezcla a una temperatura de unos 50°C a 100°C, enfriar la solución residual a unos 0°C-40°C para cristalizar el fosfato disódico, separar los cristales de las aguas madres y lavar los cristales con agua fría para obtener fosfato disódico purificado.

9. Un procedimiento para la producción de fosfato disódico que consiste en hacer reaccionar ácido fosfórico con solución catódica de la célula electrolítica de diafragma para la obtención de cloro y álcali en una relación molar Na/P comprendida entre 1,9 y 2,1 para dar una solución conteniendo iones sodio y iones fosfato a un pH de 8,0 a 9,5, enfriar la mezcla de reacción a una temperatura comprendida entre 0°C y 40°C para cristalizar el fosfato sódico, separar los cristales de las aguas madres y lavar los cristales separados con agua para obtener un fosfato disódico cristalino hidratado.

10. Un procedimiento para la producción de fosfato disódico que consiste en hacer reaccionar ácido fosfórico comercial con solución electrolítica en una relación tal que se forme un sólido y una solución conteniendo fosfato sódico a un pH de 8,5 a 9,0, calentar la solución a una temperatura comprendida entre 70°C y 100°C, filtrar la solución en caliente para separar el sólido,

327664.1



enfriar a continuación la solución a una temperatura comprendida entre 5°C y unos 30°C para cristalizar el fosfato sódico, separar los cristales de las aguas madres y lavar los cristales separados con agua para obtener un fosfato disódico cristalino hidratado.

11. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE UN FOSFATO".

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de treinta y nueve páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 7 de junio de 1.966

BERNARDO UNGRIA
P.P.

327664

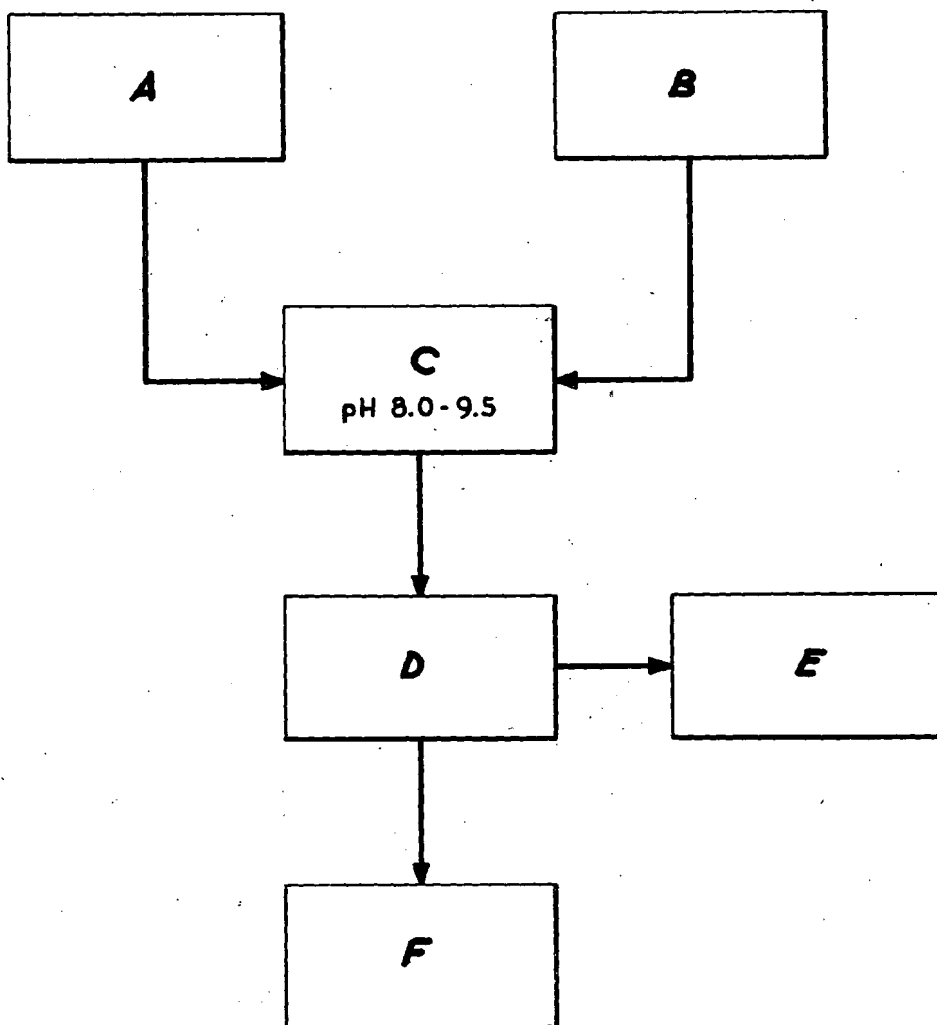


FIG-1A

ESCALA VARIABLE
MADRID, 7 DE junio DE 1966
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

327664

327664



Fig. 1

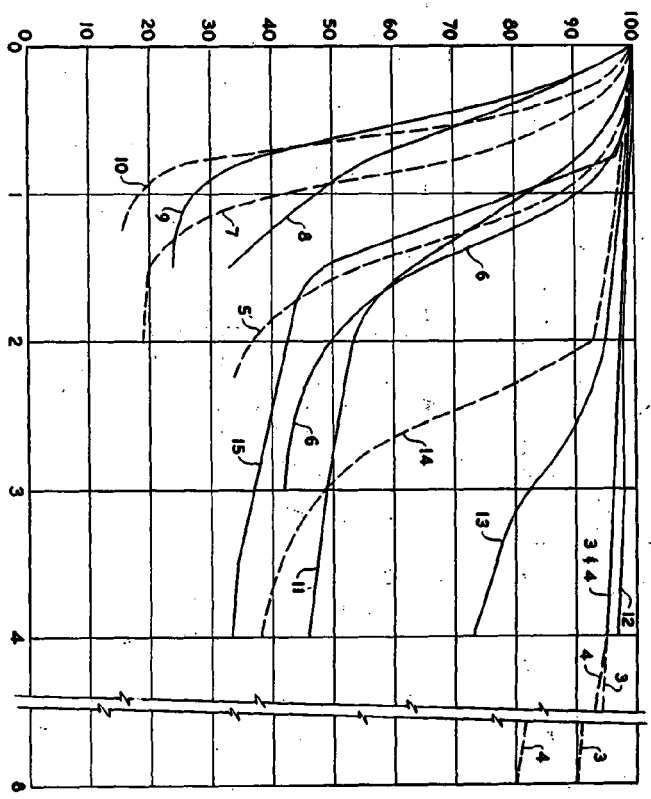
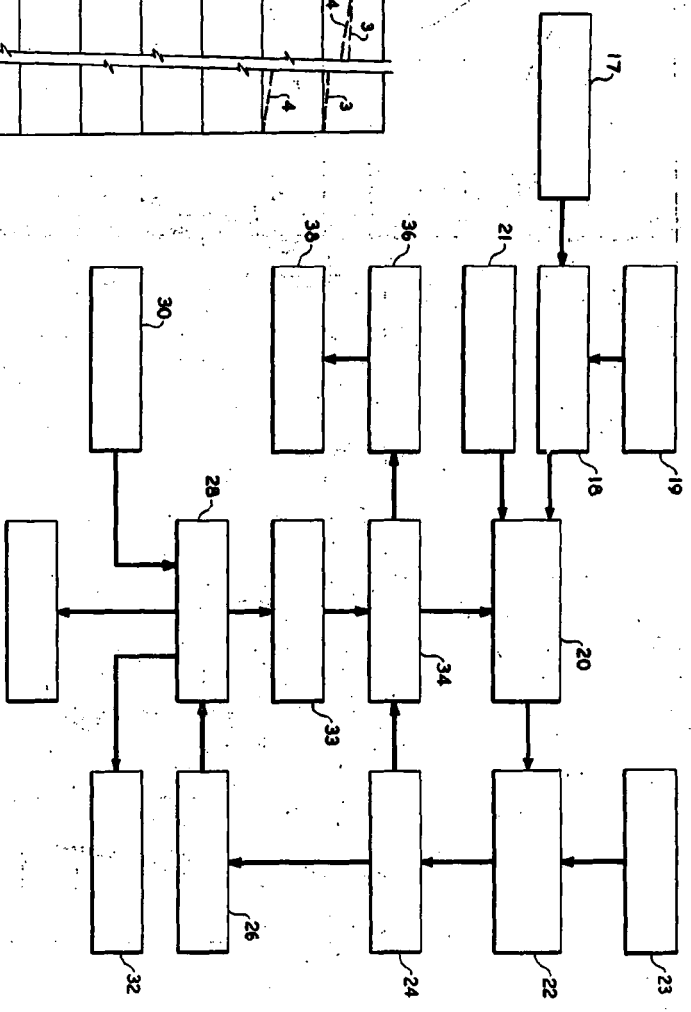


Fig. 2

ESCALA VARIABLE
 MARCIDO 7 DE JUNIO DE 1955
 BERNARDO URRUTIA
 22.82